

30.07.2004

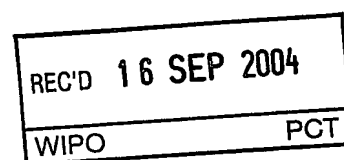
日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 3 年 7 月 3 0 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 3 - 2 8 2 6 5 7
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 2 8 2 6 5 7]



出 願 人
Applicant(s): 同和鉱業株式会社

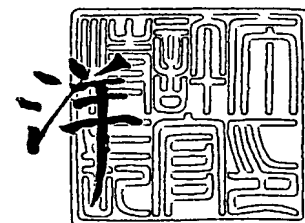
PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

BEST AVAILABLE COPY

2 0 0 4 年 9 月 2 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 D1000469
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 B22F 9/00
H01F 1/06

【発明者】
【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内 1 丁目 8 番 2 号 同和鉱業株式会社内
【氏名】 佐藤 王高

【特許出願人】
【識別番号】 000224798
【氏名又は名称】 同和鉱業株式会社

【代理人】
【識別番号】 100076130
【弁理士】
【氏名又は名称】 和田 憲治

【選任した代理人】
【識別番号】 100101557
【弁理士】
【氏名又は名称】 萩原 康司

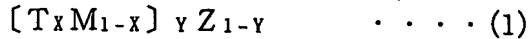
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 004547
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

主成分とそれらの組成が下記的一般式(1)で表され、残部が製造上不可避な不純物からなる金属の磁性粒子からなり、



ただし、

T: Fe または Co の 1 種または 2 種、

M: Pt または Pd の 1 種または 2 種、

Z: Ag, Cu, Bi, Sb, Pb および Sn からなる群から選ばれる少なくとも 1 種、

X: 0.3 ~ 0.7,

Y: 0.7 ~ 1.0,

を表す、

面心正方晶の割合が 10 ~ 100 % の範囲にあり、

粒径の平均値が 30 nm 以下で且つ各粒子が互いに間隔をあけて分散した状態にある金属磁性粒子の集合体。

【請求項 2】

粒径の平均値が 10 nm 以下で各粒子が 1 nm 以上の間隔をあけて分散した状態にある請求項 1 に記載の金属磁性粒子の集合体。

【請求項 3】

各粒子は互いに反作用を受けて粒子間の接合が抑制された状態にあり、且つ全体として流動を示す状態にある請求項 1 または 2 に記載の金属磁性粒子の集合体。

【請求項 4】

各粒子の表面に界面活性剤が被着している請求項 1 または 2 に記載の金属磁性粒子の集合体。

【請求項 5】

結晶構造転移開始温度が 400 °C 以下である請求項 1 ないし 4 のいずれかに記載の金属磁性粒子の集合体。

【請求項 6】

金属磁性粒子は互いに 1 nm 以上の間隔をあけて分散媒中に分散しており、該金属磁性粒子の分散媒中の濃度が 1.0×10^{-5} vol. % 以上 40 vol. % 以下であり、該金属磁性粒子の動的光散乱法による平均粒径が 30 nm 以下である、請求項 1 ないし 5 のいずれかに記載の金属磁性粒子の集合体。

【請求項 7】

分散媒は、水の溶解度が 1 wt % 未満で沸点が 100 °C 未満の有機液体と、分子中にアミン基、アミド基、アゾ基、カルボキシ基、スルホン基、スルフィン基、ホスホン基、ホスフィン基、カルボキシレート基、ホスホネート基、ホスフィネート基、スルホネート基、スルフィネート基またはチオール基のいずれかを有する有機化合物からなる界面活性剤と、からなる請求項 6 に記載の金属磁性粒子の集合体。

【請求項 8】

水の溶解度が 1 wt % 未満で沸点が 100 °C 未満の有機液体、界面活性剤および金属磁性粒子以外の不純物が 1.0 wt % 以下である請求項 7 に記載の金属磁性粒子の集合体。

【請求項 9】

各粒子は、基体の表面上において互いに 1 nm 以上の間隔をあけて単層または多層で分散した状態にある請求項 1 ないし 8 のいずれかに記載の金属磁性粒子の集合体。

【請求項 10】

飽和磁化 σ_s が $5 \text{ A m}^2 / \text{kg} \sim 96.16 \text{ A m}^2 / \text{kg}$ である請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の金属磁性粒子の集合体。

【請求項 11】

保磁力 H_c が $79 \text{ k A / m} \sim 3820 \text{ k A / m}$ である請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の金属磁性粒子の集合体。

【請求項 12】

主成分とそれらの組成が次の一般式で表され、残部が製造上不可避な不純物からなる金属磁性粒子からなり、 $[T_x M_{1-x}]_y Z_{1-y}$ [式中、TはFeまたはCoの1種または2種、MはPtまたはPdの1種または2種、ZはAg、Cu、Bi、Sb、PbおよびSnからなる群から選ばれる少なくとも1種、Xは0.3～0.7の範囲、Yは0.7～1.0を表す]、面心正方晶の割合が10～100%の範囲にあり、粒径の平均値が30nm以下である金属磁性粒子(P)の群と、

互いに相分離する液体状の有機媒体(A)および有機媒体(B)と、

界面活性剤として機能する有機媒体(C)と、

が合体した合体物を準備し：

この合体物を強制攪拌または振とうすることにより、前記粒子(P)の表面に有機媒体(C)が付着した粒子(CP)が懸濁した懸濁液を形成し：

この懸濁液を静置若しくは遠心分離することにより、前記の粒子(CP)の懸濁量が相対的に少ない有機媒体(A)が主成分の相(A相)と、前記の粒子(CP)の懸濁量が相対的に多い有機媒体(B)が主成分の相(B相)に相分離し、

この相分離した状態から、前記のB相を回収し：

得られたB相から必要に応じて有機媒体(B)を所望の量だけ乾燥する：

ことからなる、各粒子が互いに間隔をあけて分散した金属磁性粒子の集合体の製造法。

【請求項 13】

界面活性剤は、分子中にアミン基、アミド基、アゾ基、カルボキシ基、スルホン基、スルフィン基、ホスホン基、ホスフィン基、カルボキシレート基、ホスホネート基、ホスフィネート基、スルホネート基、スルフィネート基またはチオール基のいずれかをもつ有機化合物からなる請求項12に記載の製造法。

【請求項 14】

液状の有機媒体(A)はアルコール系の液であり、液状の有機媒体(B)は水の溶解度が1wt%未満でかつ沸点が200℃未満の有機液体である請求項12または13に記載の製造法。

【請求項 15】

有機媒体Aは、ポリオールプロセスによってfct構造含有のFePtナノ粒子を直接合成したときの反応後の液である請求項12または13に記載の製造方法。

【請求項 16】

請求項12ないし14の製造法で採取されたB相に水および／またはアルコールを添加し、得られた合体物を強制攪拌し、該混合物を静置および／または遠心分離することにより、前記の粒子(CP)の懸濁量が相対的に少ない水および／またはアルコールが主成分の相(W相)と、前記の粒子(CP)の懸濁量が相対的に多い有機媒体(B)が主成分の相(B'相)に相分離し、この相分離した状態から前記のB'相を回収し、得られたB'相から必要に応じて有機媒体(B)を所望の量だけ乾燥することからなる互いに分散した金属磁性粒子の集合体の製造法。

【書類名】明細書

【発明の名称】金属磁性粒子の集合体およびその製造法

【技術分野】

【0001】

本発明は、高密度磁気記録媒体、ナノスケール・エレクトロニクス、永久磁石材料、生体分子標識剤、薬剤キャリアなどに用いることのできる、FeとPtを含む金属磁性粒子の集合体およびその製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

高密度磁気記録媒体では、記録密度の上昇のために記録単位 サイズ低下が必要であるが、従来のスパッタ薄膜を用いた媒体では、熱ゆらぎや結晶粒子サイズの微細化やバラツキ等の問題から高記録密度化の限界に近づいている。このようなことから、最近、高密度磁気記録媒体として、熱ゆらぎの問題がなく、高い異方性を有し且つ大きな保磁力を示すFePt系の磁性金属ナノ粒子が注目されている。

【0003】

このような磁性金属ナノ粒子に関して、特許文献1には、鉄ペンタカルボニルの熱分解反応と、白金(II)アセチルアセトナートのポリオールによる還元作用を同時に行わせることにより、単分散状態のFePt合金粒子を生成する方法が記載されている。非特許文献1には、オクタンを油相、CTAB(cetyl trimethyl ammonium bromide)を界面活性剤とした、油中水滴型(W/O type)逆ミセルを反応場として、水素化ホウ素を用いて金属イオンを還元する方法が記載されている。

【0004】

これらの方法で得られるFePt粒子の結晶構造は、不規則相であるfcc(面心立方晶)構造であるため、ナノオーダーの粒子では常温において超常磁性を示す。したがって強磁性粒子として使用する場合は、熱処理によりL10規則相(fct(面心正方晶)構造)に結晶構造転移させる必要がある。

【0005】

この熱処理は、不規則相から規則相への結晶構造転移温度(Tt)以上で処理する必要があるが、一般に500℃以上の高温で行う。この熱処理の際、熱により粒子同士の合体による巨大化が起こるために粒度分布の分布幅が広がり、粒子は単磁区と多磁区構造に混在するようになって高密度磁気記録媒体には適さなくなる。したがって、粒子合成直後の粒径を保存したまま、強磁性を有するFePt粒子を得るためには、粒子同士の合体を防止する保護剤で粒子を被覆することや、何らかの方法によりTtを低下させ、熱処理温度がより低温で実施できるようにすることが有効である。

【0006】

非特許文献2には、ポリオール法によるFePt粒子合成の際に、Ag, Cu, Sb, Bi, Pbなどの元素を添加すると、fcc構造からfct構造への結晶構造転移温度(Tt)を低下できる旨が記載されている。ただし鉄原料としては鉄ペンタカルボニルではなく、鉄(III)アセチルアセトナートを使用している。さらに、非特許文献3には、ポリオールプロセスによってfct構造含有のFePt粒子を直接合成する研究報告がなされており、テトラエチレングリコールにFe(acac)₃とPt(acac)₂を溶解させて沸点までの各温度で攪拌加熱し、還流することによってFePt粒子を合成する場合に、反応温度280℃以上で合成したものはXRDにおいてfct-FePt特有の格子面001と110に対応するピークが現れることから、fct構造含有のFePt粒子を液相で直接合成できると記載されている。しかし、得られたFePt粒子はそのTEM写真に示されているように分散状態ではなく粒子同士が凝集した状態となる。

【0007】

【特許文献1】特許第3258295号公報(特開2000-54012号公報)

【非特許文献1】Journal of Applied Physics, Vol.87, No.9, 1 May 2000, p.5615-5617

【非特許文献2】電子材料2002年1月, p61-67

【非特許文献3】Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 42 (2003) Part 2, No. 4A, L350-L352

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

高密度磁気記録媒体, ナノスケール・エレクトロニクス, 永久磁石材料, 生体分子標識剤, 薬剤キャリアなどの各種用途に, 前記のようなFePtナノ粒子を用いる場合には, 用途に応じた磁気特性を有するFePtナノ粒子を基板もしくは基体中に1次元的に, 2次元的に或いは3次元的に所定の間隔をもって配列する操作が必要となる。場合によっては, 付加的機能を付与するために, 薬剤等を被覆させる操作も必要となる。これらの操作を行うには, FePtナノ粒子は互いに接合しないで粒子間に所定の間隔をあけて分散した状態にあるのが望ましい。

【0009】

しかし, 特許文献1, 非特許文献1, 非特許文献2等の製法においては, fct構造にするために500℃以上の加熱工程(熱処理)を経るために, 互いに間隔をあけて分散した流動状態にある集合体を得ることは困難である。また, 非特許文献3で提案された合成法によると, fct構造含有のFePt粒子を液相で直接合成できる可能性が高いが, 同文献のTEM写真にも示されているように, その粒子はその製造履歴によって非常に凝集した状態にあり, ナノ粒子を分散した状態で採取することには成功してない。

【0010】

以上のように, 所望の磁気特性を有し且つ粒子同士が互いに所定の間隔をもって離れた位置に分散した状態にある流動可能なFePtナノ粒子系の集合体は得られていない。したがって, 本発明はこのような集合体を得ることを課題としたものである。

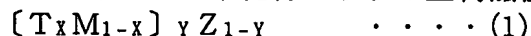
【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者らは, 粒子同士が所定の粒子間隔をもって互いに分散したfct構造含有のナノ粒子の集合体を得ることに成功した。

【0012】

すなわち本発明によれば, 主成分とそれらの組成が下記の一般式(1)で表され, 残部が製造上不可避な不純物からなる金属磁性粒子からなり,



ただし,

T: FeまたはCoの1種または2種,

M: PtまたはPdの1種または2種,

Z: Ag, Cu, Bi, Sb, PbおよびSnからなる群から選ばれる少なくとも1種,

X: 0.3~0.7,

Y: 0.7~1.0,

を表す,

面心正方晶の割合が10~100%の範囲にあり,

透過電子顕微鏡(TEM)観察による粒径の平均値が30nm以下, 好ましくは10nm以下で且つ各粒子が互いに間隔をあけて, 好ましくは1nm以上の間隔をあけて分散した状態にある金属磁性粒子の集合体を提供する。

【0013】

本発明に従う金属磁性粒子の集合体は, 全体として流動状態で存在することもできるし, 個々の粒子が所定の位置に位置決め(固定)された状態で存在することもできる。

【0014】

このような金属磁性粒子の集合体を得るには, 主成分とそれらの組成が次の一般式で表され, 残部が製造上不可避な不純物からなる金属磁性粒子からなり, $[T_xM_{1-x}]_yZ_{1-y}$ [式中, TはFeまたはCoの1種または2種, MはPtまたはPdの1種または2種, ZはAg, Cu, Bi, Sb, PbおよびSnからなる群から選ばれる少なくとも1種,

Xは0.3~0.7の範囲、Yは0.7~1.0を表す]、面心正方晶の割合が10~100%の範囲にあり、透過電子顕微鏡(TEM)観察による粒径の平均値が30nm以下である金属磁性粒子(P)の群と、

互いに相分離する液体状の有機媒体(A)および有機媒体(B)と、界面活性剤として機能する有機媒体(C)と、が合体した合体物を準備し:

この合体物を強制攪拌または振とうすることにより、前記粒子(P)の表面に有機媒体(C)が付着した粒子(CP)が懸濁した懸濁液を形成し:

この懸濁液を静置若しくは遠心分離することにより、前記の粒子(CP)の懸濁量が相対的に少ない有機媒体(A)が主成分の相(A相)と、前記の粒子(CP)の懸濁量が相対的に多い有機媒体(B)が主成分の相(B相)に相分離し、

この相分離した状態から、前記のB相を回収し:

得られたB相から必要に応じて有機媒体(B)を所望の量だけ乾燥すればよい。この方法によると、前記の金属磁性粒子が互いに間隔をあけて分散した金属磁性粒子の集合体を得ることかできる。

【0015】

液状の有機媒体(A)はアルコール系の液、液状の有機媒体(B)は水の溶解度が1wt%未満でかつ沸点が200℃以下、好ましくは100℃未満の有機液体であることができる。とくに有機媒体(A)は、ポリオールプロセスによってfct構造含有のFePtナノ粒子を直接合成したときの反応後の液であることができる。

【0016】

前記の単分散は各粒子の表面に界面活性剤が被着していることによって実現し得る。より好ましくは、該金属磁性粒子は互いに1nm以上の間隔をあけて分散媒中に分散しており、該金属磁性粒子の分散媒中の濃度が 1.0×10^{-5} vol.%以上40vol.%以下であり、該金属磁性粒子の動的光散乱法による平均粒径が30nm以下、好ましくは10nm以下である。そのさい、分散媒としては、水の溶解度が1wt%未満で沸点が200℃以下の有機液体(B)と、分子中にアミン基、アミド基、アゾ基、カルボキシ基、スルホン基、スルフィン基、ホスホン基、ホスフィン基、カルボキシレート基、ホスホネート基、ホスフィネート基、スルホネート基、スルフィネート基またはチオール基のいずれかを有する有機媒体(C)からなる界面活性剤とで構成されるのが好ましい。

【0017】

そのさい 各粒子は、基体の表面上において互いに1nm以上の間隔をあけて単層または多層で分散した状態にあることもできる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

図1に本発明に従う金属磁性粒子の集合体の例を示した。図1は、後記の実施例1で得られたFePt粒子の集合体の透過電子顕微鏡(TEM)写真(300,000倍)であるが、一見して、ほぼ粒径が揃った粒子が所定の間隔をあけて一様に単分散している様子がわかる。なお、このTEM写真は、日本電子株式会社製のJEM-100CXIIで、加速電圧100kVの条件で撮影したものである。観察サンプルについては、FePt粒子が分散した溶液を支持膜付きのCu150メッシュ膜に滴下し、滴下後に余分な液をろ紙で吸い取ったあと(この滴下とろ紙による吸い取りを数回繰り返す)、メッシュを自然乾燥したものを観察用サンプルとした。詳細は実施例1で説明するが、このFePt粒子は面心正方晶の割合(fct構造のL₁₀規則相の割合)が52%である。また、平均粒径は5.2nm、標準偏差は1.0nm、粒径の幾何平均は5.1nm、幾何標準偏差は1.2である。

【0019】

熱処理することなくfct構造含有のFePtナノ粒子が得られることは例えば非特許文献3で示唆された。しかし、fct構造含有のFePtナノ粒子が単分散したものは得られなかった。本発明によると、fct構造含有のFePtナノ粒子がほぼ等しい間隔を

あけて均一に分散した集合体を得ることができる。図1のものでは、詳細は後述する定義式(B)により求めた粒子間の平均距離は3.3 nmであり、この間隔をもって各粒子が二次元的に広がりをもって配位し、基板(試料台)の上に単一の層を構成している。このように一定の間隔をもって粒子同士が配位するのは、粒子同士が或る一定の立体障害を受けている(図例の場合には、界面活性剤の存在によって各粒子は互いに反作用を受けて粒子間の接合が抑制された状態にある)と考えることができる。

【0020】

図1のように分散した状態を基板上に固定すると、そのまま高密度磁気記録媒体や、ナノスケール・エレクトロニクス、永久磁石材料、生体分子標識剤、薬剤キャリアが得られる。この固定には、樹脂、ガラス質、セラミックス、その他の絶縁性材料を用いて、各粒子をその位置に固定すればよい。固定用材料を用いた固定手段としては塗布や蒸着を挙げることができるが、また無機物と有機物とに化学結合する性質をもつカップリング剤例えばシランカップリング剤等を用いて固定することも可能である。その場合、図1のように、各粒子を基板上に単一の層で均一分散させてもよいし、場合によっては、数層に重ねた多層構造として固定させることもできる。

【0021】

カップリング剤による固定の場合には、一般式 $R'M(OR)_3$ で表されるカップリング剤を使用できる。ここで、 R' は、ビニル基、エポキシ基、スチル基、メタクリル基、アミノ基、メルカプト基、クロロプロピル基等の有機官能グループを表し、 OR は $M(Si, Ti, Zr, Al)$ 等に結合している加水分解性のアルコキシ基もしくはアルキル基を示す。これらカップリング剤は、その構造内にもつアルコキシ基は無機物表面のOH基と反応し、また有機官能基は各種有機物と化学反応する。また、有機官能基中に金属が直接配位できるアミン基、アミド基、アゾ基、カルボキシル基、スルホン基、スルフィニ基、ホスホン基、ホスフィニ基、カルボキシレート基、ホスホネート基、ホスフィネート基、スルホネート基、スルフィネート基、チオール基をもつ場合は、無機表面に有機官能基が配位することができる。したがって、これらの特性を用いると、本発明に従うFePtナノ粒子を基板上に固定することができる。例えば、基板上に任意の酸化層若しくは有機層のパターンニングを形成すると、カップリング剤の特性によりそのパターン上にのみ選択的にナノ磁性粒子を配位させることができる。また、このカップリング剤の特性を用いると、ナノ粒子よりも粒径の大きい特定の粒子の表面にナノ粒子を配位することも可能であり、これにより生体分子標識剤、薬剤キャリアへの応用も可能である。粒径の大きな均一な球状粒子(有機物質のポリスチレンや無機物の SiO_2 分子等の粒子)にナノ磁性粒子を配位させた場合には、今までにない新規機能を具備したナノスケール・エレクトロニクスの創成ができる。他方、ナノスケールオーダーの金属磁性粒子になると耐候性の悪化が起こる問題も生じてくるが、その場合、ナノ磁性粒子の周囲に、 M (前記の一般式中の M)の酸化物の層を形成することにより、耐候性を改善することもできる。

【0022】

別の固定法として、導電物質の基板や基体上に、絶縁物質でパターンニングを行った後、導電物質に電圧をかけることによっても、ナノ磁性粒子を選択的に、基板や基体上に配位させることができる。しかし、これら基板や基体に選択的に配位させるには、ナノ磁性粒子が互いに接合せずに、所定の間隔をあけて分散した状態にあり、しかも全体としては流動性を有することが肝要である。本発明に従うFePtナノ粒子の集合体はこのような条件を十分に満たすことができる。

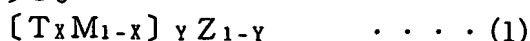
【0023】

以下、さらに本発明を特定する事項について説明する。

【0024】

〔金属の成分と組成〕

本発明の金属磁性粒子は、主成分とそれらの組成が下記の一般式(1)で表されるものである。



ただし、TはFeまたはCoの1種または2種、MはPtまたはPdの1種または2種を表し、ZはAg, Cu, Bi, Sb, PbおよびSnからなる群から選ばれる少なくとも1種である。TとMは代表的にはFeとPtである。面心正方晶を形成する組成としては $X = 0.5$ が理想的であるが、 $X: 0.3 \sim 0.7$ の範囲でも、面心正方晶が10～100%の金属組織を得ることができる。Z成分はポリオール法によるFePt粒子合成の際にfcc構造からfct構造への結晶構造転移温度(Tt)を低下させることができるが、場合によっては含有しなくてもよい。すなわち、Yの値は、Zの種類によって最適値は異なるが0.7～1.0の範囲であればよい。Yが0.7未満の場合にはZが多くなりすぎてfct構造の発現を阻害するため、磁気特性の急激な悪化が起きるので好ましくない。本発明に従う金属磁性粒子の組成分析はEDX測定で行うことができる。なお、金属成分としては、(1)式で表される成分組成の金属粒子からなることが理想的であるが、製造上不可避免的に混入する不純物が存在することは許容される。

【0025】

本発明に従う金属磁性粒子の成分組成は、前記のようにFePtが代表的である。このため、以下の説明において、本発明に従う式(1)の金属磁性粒子を、説明上、単にFePt粒子と略称することがある。

【0026】

〔面心正方晶の割合〕

面心正方晶の体積割合(容積%)が10vol.%未満では磁気異方性が小さくなり、磁気記録材料として必要な保持力、および熱安定性が得られなくなる。磁気異方性が大き過ぎる場合には保磁力が大きくなりすぎるため、磁気記録媒体用途に用いることが困難になることもあるが、強力な永久磁石用途にはむしろ好適である。したがって、本発明の金属磁性粒子の面心正方晶(fct)の割合は、体積割合で10～100%とする。

【0027】

FePt粒子の結晶構造に関しては、Fe原子のメスbauer分光測定による強磁性構造の体積割合の解析を行うのがよい。結晶構造の割合は、通常X線回折のピーク強度の比較によって行われる場合が多いが、FePtのfcc構造とfct構造のX線回折パターンは殆ど同じであり、またfct構造のみから得られる(001)、(110)の反射は強度が非常に弱いので、定量化を行うことは困難である。したがって、Fe原子のメスbauer分光測定により、磁気秩序下にあるFe原子の個数割合を求め、これをfct構造の体積割合とすることができる。

【0028】

〔粒径、粒度分布および粒子間隔〕

本発明に従う金属磁性粒子の集合体は、透過電子顕微鏡(TEM)観察による粒径の平均値が30nm以下、好ましくは10nm以下である。そして、各粒子は互いに間隔をあけて、好ましくは1nm以上の間隔をあけて単分散した状態にある。粒子の粒径、粒度分布および粒子間隔はTEM観察により評価し、液体中の粒度分布は動的光散乱法により評価することができる。なお粒子濃度が低いと動的光散乱法で測定できないため、溶媒蒸発などの操作により溶液濃度を濃縮する必要がある。動的光散乱式粒度分布計としては、大塚電子株式会社のFPAR1000などがある。

【0029】

粒子間隔は具体的には以下のように定義することができる。粒子が二次元的な広がりをもって単層で分散している場合、そのTEM写真から粒子が500個以上存在する領域の面積Sを算出し、この領域に含まれる粒子の個数Nを数える。またこの領域の平均粒径をrとする。粒子1個の占有する面積を一辺がRの正方形として表すと下の式(A)のようになる。

$$\text{式(A)} \quad S/N = R^2$$

粒子間の平均距離Dを下式(B)のように定義する。

$$\text{式(B)} \quad D = R - r = \sqrt{(S/N)} - r$$

【0030】

基体上の粒子の間隔は、粒子の立体障害の程度に依存する。粒子の立体障害が粒子の表面に吸着している界面活性剤に依存する場合、その界面活性剤の種類にもよるが、粒子間隔は1 nmから100 nmの間に調節することが可能である。また分散液中に懸濁させる場合には、上記の粒子間隔の最小値を下限とし、粒子濃度の低下によって粒子間隔を増加させることができる。

【0031】

〔磁気特性〕

本発明に従う金属磁性粒子の集合体は、結晶構造転移開始温度が400℃以下、飽和磁化 σ_s が $5 \text{ Am}^2/\text{kg} \sim 96.16 \text{ Am}^2/\text{kg}$ 、保磁力 H_c が $79 \text{ kA/m} \sim 3820 \text{ kA/m}$ である。磁気特性(H_c , σ_s)については、その対象物によりSQUID磁気測定装置若しくは振動試料型磁力計(VSM)により測定できる。

【0032】

〔製造方法〕

次に、この金属磁性粒子が分散した集合体を製造する方法について説明する。

【0033】

まず、互いに相分離する液状の有機媒体(A)と(B)を準備し、適切な界面活性剤を準備する。具体的には、有機媒体(A)としてアルコール系の液体、有機媒体(B)として水の溶解度が1 wt%未満でかつ沸点が200℃以下、好ましくは100℃未満の液体、有機媒体(C)として界面活性剤(分散剤)を準備する。有機媒体(A)はポリオールプロセスによってfct構造含有のFePtナノ粒子を直接合成した場合の反応後の液であることができる。

【0034】

第1の方法においては、有機媒体AにFePtナノ粒子(P)の群が含まれる液(A+P)を準備し、他方、有機媒体Bに界面活性剤の有機媒体Cを加えた液(B+C)を準備する。液(A+P)と液(B+C)を混合して強制攪拌(振とう)し、Pの表面にCが付着した粒子(CP)を形成させる。次いで、この混合物を静置若しくは遠心分離することにより、CPが相対的に少ない液Aを主とする相(A相)と、CPが相対的に多い液Bを主とする相(B相)とに相分離し、A相を除去して、B相を回収する。このもの(B相)は、各粒子Pの表面に界面活性剤Cが所定の厚みで被着した状態のものであり、それによる溶媒親和性や静電的反発力の効果により、粒子同士で反作用を受けてB液中で分散する。また理想的にはB液を蒸発除去してゆけば、この界面活性剤Cが立体障害となって粒子同士が接することが妨げられ、各粒子の表面に存在する界面活性剤Cの層の間隔をもって、各粒子が分散した状態のFePtナノ粒子の集合体を得られる。このものを再びB液に添加すれば、粒子同士が反作用を受けて液中で分散する懸濁状態に復元させることができる。

【0035】

第2の方法においては、有機媒体AにFePtナノ粒子(P)の凝集物と界面活性剤の有機媒体Cとを加えた液(A+P+C)を準備する。他方、有機媒体Bに界面活性剤の有機媒体Cを加えた液(B+C)を準備する。液(A+P+C)と液(B+C)を混合して強制攪拌(振とう)し、Pの表面にCが付着した粒子(CP)を形成させる。次いで、この混合物を静置若しくは遠心分離することにより、CPが相対的に少ない液Aを主とする相(A相)と、CPが相対的に多い液Bを主とする相(B相)とに相分離し、A相を除去してB相を回収する。このもの(B相)は、各粒子Pの表面に界面活性剤Cが所定の厚みで被着した状態のものであり、それによる溶媒親和性や静電的反発力の効果により、粒子同士で反作用を受けてB液中で分散する。また理想的にはB液を蒸発除去してゆけば、この界面活性剤Cが立体障害となって粒子同士が接することが妨げられ、各粒子の表面に存在する界面活性剤Cの層の間隔をもって、各粒子が分散した状態のFePtナノ粒子の集合体を得られる。このものを再び有機媒体Bに添加すれば、粒子同士が反作用を受けて液中で分散する懸濁状態に復元させることができる。

【0036】

第3の方法においては、有機媒体AにF e P t ナノ粒子 (P) の凝集物と界面活性剤の有機媒体Cとを加えた液 (A + P + C) と、有機媒体Bとを準備する。液 (A + P + C) と液Bを混合して強制攪拌 (振とう) し、Pの表面にCが付着した粒子 (C P) を形成させる。次いで、この混合物を静置若しくは遠心分離することにより、C Pが相対的に少ない液Aを主とする相 (A相) と、C Pが相対的に多い液Bを主とする相 (B相) とに相分離し、A相を除去してB相を回収する。このもの (B相) は、各粒子Pの表面に界面活性剤Cが所定の厚みで被着した状態のものであり、それによる溶媒親和性や静電的反発力の効果により、粒子同士で反作用を受けてB液中で分散する。また理想的にはB液を蒸発除去してゆけば、この界面活性剤Cが立体障害となって粒子同士が接することが妨げられ、各粒子の表面に存在する界面活性剤Cの層の間隔をもって、各粒子が分散した状態のF e P t ナノ粒子の集合体を得られる。このものを再び有機媒体Bに添加すれば、粒子同士が反作用を受けて液中で分散する懸濁状態に復元させることができる。

【0037】

すなわち、第1、第2および第3の方法に共通する事項を有する製造法として、該金属磁性粒子 (P) の群と、互いに相分離する液体状の有機媒体 (A) および有機媒体 (B) と、界面活性剤として機能する有機媒体 (C) とが合体した合体物を準備し：

この合体物を強制攪拌または振とうすることにより、前記粒子 (P) の表面に有機媒体 (C) が付着した粒子 (C P) が懸濁した懸濁液を形成し：

この懸濁液を静置若しくは遠心分離することにより、前記の粒子 (C P) の懸濁量が相対的に少ない有機媒体 (A) が主成分の相 (A相) と、前記の粒子 (C P) の懸濁量が相対的に多い有機媒体 (B) が主成分の相 (B相) に相分離し、

この相分離した状態から、前記のB相を回収し：

得られたB相から必要に応じて有機媒体 (B) を所望の量だけ乾燥する：

ことからなる製造法によって、互いに単分散した金属磁性粒子の集合体を得ることができる。

【0038】

得られた金属磁性粒子の集合体は、有機媒体 (B) の実質上全てが乾燥されたものであっても (その場合には、各粒子の表面に存在する有機媒体 (C) の層に対応する間隔をあけて互いに分散した状態となる)、これを有機媒体 (B) に添加すれば、粒子同士が反作用を受けて液中で分散する前記B相の懸濁状態に復元することができる。

【0039】

さらに、この製造法で得られたB相から不純物を少なくして精製するために、以下の方法を採用することが好ましい。

【0040】

〔精製法〕

前記製造法で採取されたB相に水および／またはアルコールを添加し、得られた合体物を強制攪拌または振とうし、該混合物を静置および／または遠心分離することにより、前記の粒子 (C P) の懸濁量が相対的に少ない水および／またはアルコールが主成分の相 (W相) と、前記の粒子 (C P) の懸濁量が相対的に多い有機媒体 (B) が主成分の相 (B'相) に相分離し、この相分離した状態から前記のB'相を回収し、得られたB'相から必要に応じて有機媒体 (B) を所望の量だけ乾燥する。これによると、W相に不純物が行きわたるので、このW相を系外に除去することによって、不純物濃度の低いB'相を得ることができる。

【0041】

〔有機媒体A、BおよびC〕

本発明に用いる有機媒体Aと有機媒体Bとは互いに相分離するものである。有機媒体Aとしてはポリオールプロセスによってf c t構造含有のF e P t ナノ粒子を直接合成した場合の反応後の液であることができ、この場合には、反応後の液中にF e P t ナノ粒子の群が存在する。この反応後の液は一般に各種の成分を含む。本発明者らの経験によると、このような反応後の液をT G - D T Aで熱減量を計測したところ、400℃まで昇温して

も20%程度の残物が測定された。このような高沸点な成分を含む溶液はその後の取り扱いが困難である。また金属イオンなどの不純物を多く含むと高密度磁気記録媒体、ナノスケール・エレクトロニクス、永久磁石、生体分子標識剤、薬剤キャリアなどに用いることが困難となるが、このような高沸点成分や金属イオン等は、前記の製造法によるとB相側に移動する量が少なくなるので、該反応後の液を有利に使用できる。

【0042】

有機媒体Aとしてこのようなアルコール系の有機液体を用いた場合には、有機媒体Bとしては水の溶解度が1wt%未満でかつ沸点が200℃未満である有機液体を使用するのがよい。このような有機媒体Bとしてはヘキサン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロホルムなどが挙げられる。この有機媒体Bは最終的に加熱および/または減圧により、乾燥させることが容易であり且つ水の溶解度が低いので媒体B中の不純物を水で洗浄することが可能となる。

【0043】

得られたB相の精製にさいして、水のほかに、アルコール（有機媒体Bと相分離するもの）を水と併用してまたは単独に使用することができる。このアルコールはB相中に溶解した場合も分留により容易に除去することができる。

【0044】

本発明に用いる有機媒体Cは界面活性剤である。本発明で用いる界面活性剤としては、金属粒子表面に吸着しやすいN原子を有するアミン基、アミド基、およびアゾ基を有する有機化合物からなる界面活性剤やポリビニルピロリドンか、またスルホン基、スルフィン基、ホスホン基、ホスフィン基、カルボキシレート基、ホスホネート基、ホスフィネート基、スルホネート基、スルフィネート基、チオール基およびカルボキシル基のいずれかを構造中に含有する有機化合物からなる界面活性剤が好適に用いられる。

【0045】

B相（またはB'相）中の不純物の質量濃度を求める方法としては、該相に含まれる有機媒体（B）、前記の粒子（CP）、有機媒体（C）の合計質量濃度を求め、それから逆算によって求めればよい。有機媒体（B）は、沸点が200℃未満の液体であるので、乾燥による減少した質量で、前記の粒子（CP）は誘導伝導プラズマ発光分析法（ICP-AES）で、また有機媒体（C）は液体クロマトグラフィやガスクロマトグラフィによる検量線法で求めることができる。この不純物の質量濃度が1.0wt%を超える場合は、分散液の諸物性を制御することが困難になり、また製品や製造装置の汚れの原因となるために好ましいことではない。

【0046】

以下に本発明の実施例を挙げる。

【実施例】

【0047】

【実施例1】

テトラエチレングリコール100mlに鉄(III)アセチルアセトナートと白金(II)アセチルアセトナートをそれぞれ0.13mmol添加した。この液に窒素ガスを400ml/minの流量で吹込みながら160rpmで攪拌し続けると共に、320℃で還流を行いながら3.5時間反応を行わせた。これによりFePtの微粒子が析出した懸濁液を得た。FePt微粒子は互いに凝集した状態にあった。この懸濁液は、テトラエチレングリコール（TEG）を主成分とする有機媒体（A）中に、FePtナノ粒子（P）の群が互いに接触し合って（凝集状態で）存在した状態にある。この懸濁液を（A+P）液と記す。

【0048】

得られた懸濁液の（A+P）液に、分散剤（界面活性剤）として（有機媒体Cとして）オレイン酸とオレイルアミンを、液中の全金属量に対してそれぞれ4倍のモル濃度となる量で添加し、80℃で1時間攪拌を行なったのち、振動数5Hz、振動距離2cmで10時間の振とうを行なった。これにより（A+P+C）の懸濁液を得た。

【0049】

他方、シクロヘキサン（有機媒体B）100mlに対して、オレイン酸とオレイルアミン（有機媒体C）を前記の懸濁液の場合と同量で添加し、攪拌して完全に溶解させ、これにより（B+C）の液を得た。

【0050】

前記の（A+P+C）の液35mlと前記の（B+C）の液35mlとを一つの容器に入れ、振動数5Hz、振動距離2cmで10時間振とうを行なった。得られた混合液を静置し次いで遠心分離することにより、A液を主成分とするA相と、B液を主成分とするB相の2相に相分離させ、A相とB相に分別した。分別したB相の液にはFePt微粒子が多く懸濁しているのが観測される。

【0051】

次に、このB相の液35mlと純水35mlとを一つの容器に入れ、振動数5Hz、振動距離2cmで10時間振とうを行なった。得られた液を静置し、次いで遠心分離することにより、水を主成分とするW相と、B液を主成分とするB'相の2相に分離させ、W相とB'相を分別した。B'相にはFePt微粒子が懸濁しているのが観測される。

【0052】

得られたB'相を透過電子顕微鏡（TEM）で観測した。観測に当たってはB'相を基板上に塗布したうえB'相を自然乾燥させた。TEM観察による粒径の平均値は5.2nm、標準偏差が1.0nm、平均粒子間隔は3.3nmであった。また粒径の幾何平均値は5.1nm、幾何標準偏差は1.2であった。その状態を図1のTEM写真に示した。図1に見られるように、各粒子は上記のほぼ等しい間隔をもって分散しながら2次元的に広がりをもつ単層膜を形成していることがわかる。このことから、各粒子表面には界面活性剤が均一に被着されており、立体障害効果をもたらしていることがわかる。

このB'相の粒子濃度は 7.85×10^{-4} wt%であり、このFePtナノ粒子の集合体とシクロヘキサンおよび界面活性剤の合計が99.5wt%であった。したがって、それ以外の他の不純物は0.5wt%以下である。また動的光散乱法による平均粒径は5nmであった。

【0053】

このものをEDXによる組成分析したところ、Fe:Pt=59:41のFePt粒子であった。またこの粒子をFeメスバウアー分光測定にかけたところ、室温で L_{10} 規則相の強磁性秩序に対応する吸収スペクトルが観測され、フィッティングにより求めた L_{10} 規則相の割合は52vol.%であった。そして、SQUIDによる保磁力 H_c と飽和磁化 σ_s を測定したところ、 H_c が125kA/m、 σ_s が51Am²/kgであり、DSC測定による結晶構造転移開始温度 T_t は300℃であった。

【0054】

〔実施例2〕

シクロヘキサン側に添加した界面活性剤（有機媒体C）を、すべて（A+P+C）の懸濁液の側に移し変えて添加した以外は、実施例1を繰り返した。すなわち、実施例1と同じ方法で、（A+P+2C）の懸濁液を製造した。この（A+P+2C）の液35mlとシクロヘキサン（有機媒体B）35mlとを一つの容器に入れ、振動数3Hz、振動距離10cmで10時間振とうを行ない、以後は、実施例1と同じ処理を繰り返して、B'相を得た。得られたB'相は実施例1のものと殆んど変わらないものであった。

【0055】

〔実施例3〕

80℃で1時間の攪拌を付与しなかった以外は実施例1と同様にして（A+P+C）の懸濁液を得た。この（A+P+C）の懸濁液に実施例1と同様にして（B+C）の液を添加し、以後は、実施例1と同様の処理を繰り返し、B'相を得た。得られたB'相は実施例1のものと殆んど変わらないものであった。

【0056】

〔実施例4〕

シクロヘキサン側に添加した界面活性剤（有機媒体C）を、すべて（A+P+C）の懸濁液の側に移し変えて添加し、且つ80℃で1時間の攪拌を付与しなかった以外は、実施例1と同様にして（A+P+2C）の懸濁液を製造した。この（A+P+2C）の液35mlとシクロヘキサン（有機媒体B）35mlとを一つの容器に入れ、振動数3Hz、振動距離10cmで10時間振とうを行ない、以後は、実施例1と同じ処理を繰り返して、B'相を得た。得られたB'相は実施例1のものと殆んど変わらないものであった。

【0057】

〔実施例5〕

実施例1と同じ製法で得た懸濁液の（A+P）液に、実施例1と同様にオレイン酸とオレイルアミン（有機媒体C）を、液中の全金属量に対してそれぞれ4倍のモル濃度となる量で添加し、振動数3Hz、振動距離10cmで5時間の振とうを行なった。次いで、超音波を1時間照射し、さらに、振動数3Hz、振動距離10cmで5時間の振とうを行なって、（A+P+C）の懸濁液を得た。この（A+P+C）の懸濁液に、実施例1と同様にして（B+C）を添加し、以後は、実施例1と同じ処理を繰り返してB'相を得た。得られたB'相は実施例1のものと殆んど変わらないものであった。

【0058】

〔実施例6〕

シクロヘキサン側に添加した界面活性剤（有機媒体C）を、すべて（A+P+C）の懸濁液の側に移し変えて添加した以外は実施例5と同様にして、超音波照射後の（A+P+2C）の懸濁液を得た。この（A+P+2C）の液35mlとシクロヘキサン（有機媒体B）35mlとを一つの容器に入れ、振動数3Hz、振動距離10cmで10時間振とうを行ない、以後は、実施例1と同じ処理を繰り返して、B'相を得た。得られたB'相は実施例1のものと殆んど変わらないものであった。

【0059】

〔比較例1〕

テトラエチレングリコール100mlに、鉄(III)アセチルアセトナートと白金(II)アセチルアセトナートをそれぞれ0.13mmol添加した。この液に窒素ガスを400ml/minの流量で吹込みながら160rpmで攪拌し続けると共に、320℃で還流を行いながら3.5時間反応を行わせた。これによりFePtの微粒子が析出した懸濁液を得た。

【0060】

得られた混濁液100mLに対しメタノール400gを添加し、5号ピンに分取し、日立工機株式会社製の小型冷却遠心機（ローター型式RT3S3）を用いて、3000rpmで2時間分離操作を実施し、上澄みと沈殿物を得た。

【0061】

上澄みは廃棄した後、該5号ピンに、30mLのメタノールをいれ、超音波洗浄機で30分かけて分散させ、この間、スプーンで底をこすなどし、底に付着した沈殿物がなくなることを確認した。得られた混濁液を前記と同じ遠心分離機で3000rpmで30分間処理し、上澄みと沈殿物を得た。この操作をさらにもう1回繰り返して、FePt粒子の沈殿物を得た。このようにして得られたFePt粒子の集合体のTEM写真を図2に示した。図2に見られるように、このFePt粒子激しく凝集していることがわかる。

【0062】

〔比較例2〕

テトラエチレングリコール100mlに鉄(III)アセチルアセトナートと白金(II)アセチルアセトナートをそれぞれ0.13mmol添加した。この液に窒素ガスを400ml/minの流量で吹込みながら160rpmで攪拌し続けると共に、320℃で還流を行いながら3.5時間反応を行わせた。これによりFePtの微粒子が析出した懸濁液を得た。FePt微粒子は互いに凝集した状態にあった。

【0063】

得られた混濁液をそのまま、5号ピンに分取し、日立工機株式会社製の小型冷却遠心機

(ローター型式RT3S3) を使用して, 3000 rpm で2時間分離操作を実施したが, ほとんど, 沈殿物は得られなかった。

【図面の簡単な説明】

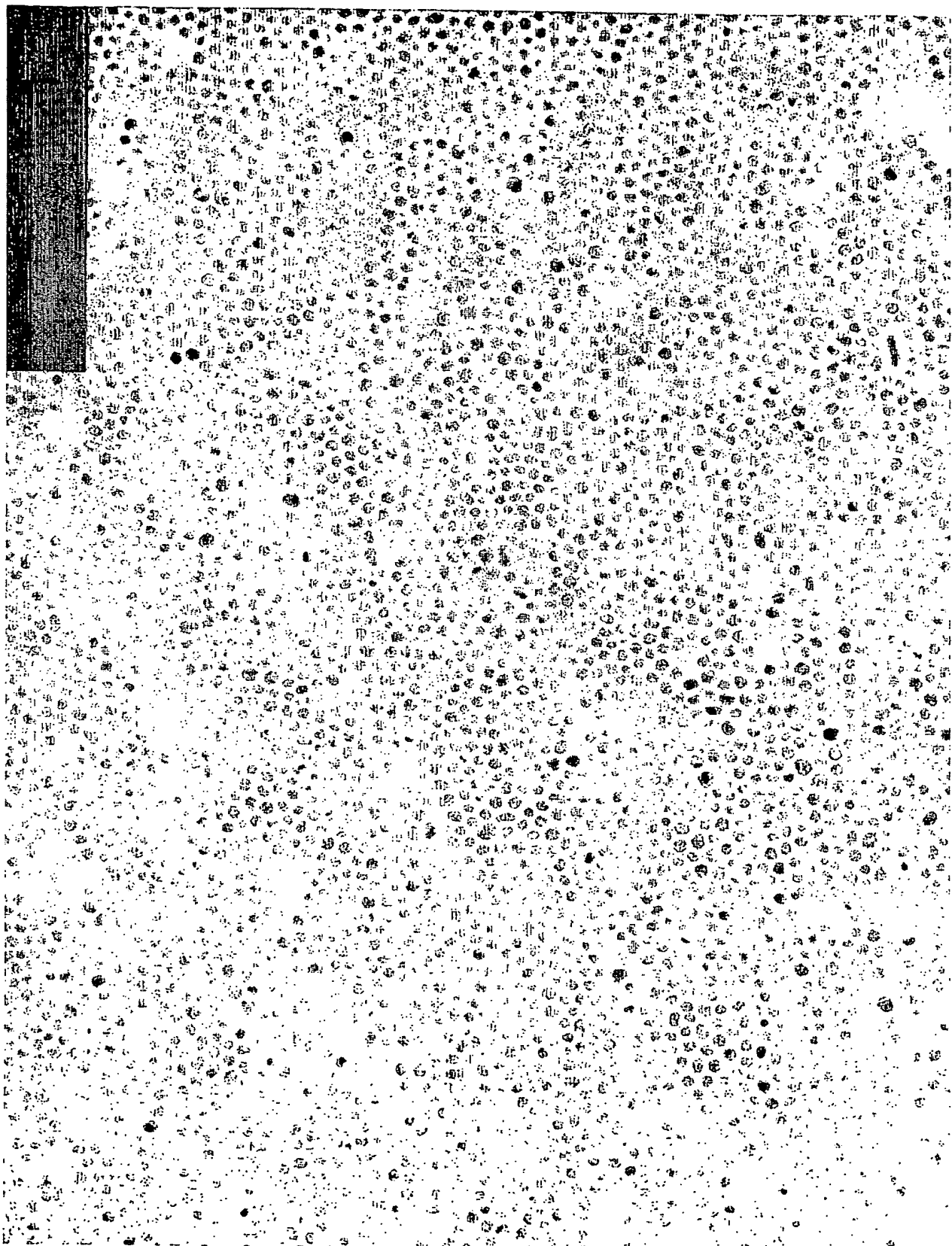
【0064】

【図1】本発明に従う FePt ナノ粒子の集合体の例を示す電子顕微鏡 (TEM) 写真 (30万倍) である。

【図2】比較例に従う FePt ナノ粒子の集合体の例を示す電子顕微鏡 (TEM) 写真 (30万倍) である。

【書類名】図面

【図 1】



BEST AVAILABLE COPY

【図 2】



BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 F e P t ナノ粒子の粒子同士が接合せずに所定の間隔をあけて均一に単分散した状態の粒子の集合体を得る。

【解決手段】 主成分とそれらの組成が次の式で表され、残部が不可避免的不純物からなる金属の磁性粒子からなり、 $[T_x M_{1-x}]_y Z_{1-y}$ [ただし、T：F e または C o の 1 種または 2 種，M：P t または P d の 1 種または 2 種，Z：A g，C u，B i，S b，P b および S n からなる群から選ばれる少なくとも 1 種，X：0.3～0.7，Y：0.7～1.0 を表す]，面心正方晶の割合が 1 0 ～ 1 0 0 % の範囲にあり、粒径の平均値が 3 0 n m 以下で、且つ各粒子が互いに間隔をあけて分散した状態にある金属磁性粒子の集合体である。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2003-282657
受付番号	50301262293
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成15年 7月31日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成15年 7月30日

特願 2 0 0 3 - 2 8 2 6 5 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 2 2 4 7 9 8]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区丸の内 1 丁目 8 番 2 号

氏 名

同和鉱業株式会社